

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 404 081**  
**A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90111598.0

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: G02F 1/137, C09K 19/02

(22) Anmeldetag: 20.06.90

(30) Priorität: 23.06.89 DE 3920625

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.12.90 Patentblatt 90/52(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Escher, Claus, Dr.  
Amselweg 3  
D-6109 Mühlthal(DE)  
Erfinder: Hemmerling, Wolfgang, Dr.  
Billtalstrasse 32  
D-6231 Sulzbach (Taunus)(DE)  
Erfinder: Illian, Gerhard, Dr.  
Rauenthaler Weg 32  
D-6000 Frankfurt am Main(DE)  
Erfinder: Harada, Takamasa  
Kolberger Strasse 26  
D-6370 Oberursel(DE)  
Erfinder: Murakami, Mikio  
New Town Bldg. 202, 8-1, Minami 2-chome  
Kakegawa-shi, Shizuoka-ken(JP)

(54) **Ferroelektrische Flüssigkristallelemente mit hoher spontaner Polarisierung und geringer Helixganghöhe.**

(57) Flüssigkristalline Materialien gewinnen zunehmend an Bedeutung in elektro-optischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen. In jüngerer Zeit werden in besonderem Maße auch ferroelektrische flüssigkristalline Mischungen untersucht und in Displays eingesetzt.

Eine besonders wichtige physikalische Größe zur Beschreibung von FLC-Mischungen ist die spontane Polarisierung ( $P_s$ ). Einerseits führt eine hohe spontane Polarisierung zu kurzen Schaltzeiten, andererseits tritt bei hohen  $P_s$ -Werten eine optische Hysterese auf, die u.a. zu sogenannten "Geisterbildern" führt.

Durch die Verwendung von FLC-Mischungen mit hoher spontaner Polarisierung ( $P_s$  20 nC/cm<sup>2</sup>) und einer natürlichen Helixganghöhe von weniger als der halben Schichtdicke in einem SSFLC-Display mit einer Schichtdicke von 1 bis 10 µm läßt sich das Problem der optischen Hysterese trotz hoher spontaner Polarisierung umgehen.

Auch FLC-Mischungen mit  $P_s > 40$  nC/cm<sup>2</sup> können unter diesen Bedingungen geschaltet werden.

EP 0 404 081 A2

# Ferroelektrische Flüssigkristallelemente mit hoher spontaner Polarisation und geringer Helixganghöhe

Schalt- und Anzeigeelemente mit einem Gehalt an ferroelektrischen Flüssigkristall-Mischungen ("FLC-Displays") sind beispielsweise aus der EP-B 0 032 362 (= US-A 4 367 924) bekannt. Sie sind so aufgebaut, daß die FLC-Schicht beidseitig von bestimmten Schichten eingeschlossen ist, die üblicherweise - in dieser Reihenfolge ausgehend von der FLC-Schicht - mindestens eine elektrisch isolierende Schicht, Elektroden und eine Begrenzungsscheibe (z. B. aus Glas) sind. Außerdem enthalten sie einen Polarisator, sofern sie im "guest-host"- oder im reflexiven Modus betrieben werden, oder zwei Polarisatoren, wenn als Modus die transmissive Doppelbrechung genutzt wird. Eine oder vorzugsweise beide elektrisch isolierenden Schichten dienen als sogenannte Orientierungsschicht.

Solche Orientierungsschichten bringen - gemeinsam mit einem hinreichend klein gewählten Abstand der Begrenzungsscheiben - den FLC in der FLC-Mischung in eine Konfiguration, bei der die Moleküle mit ihren Längsachsen parallel zueinander liegen und die smektischen Ebenen senkrecht oder schräg zur Orientierungsschicht angeordnet sind. In dieser Anordnung haben die Moleküle bekanntlich zwei gleichwertige Orientierungen, zwischen denen sie durch pulsartiges Anlegen eines elektrischen Feldes geschaltet werden können, d. h. FLC-Displays sind bistabil schaltbar und die Schaltzeiten liegen im Bereich von  $\mu\text{s}$ , wobei sie umgekehrt proportional zur spontanen Polarisation der FLC-Mischung sind.

Als wesentlicher Vorteil solcher FLC-Displays gegenüber den in der industriellen Praxis bisher im wesentlichen noch anzutreffenden LC-Displays wird das erreichbare Multiplex-Verhältnis angesehen, d. h. die maximale Zahl der im zeitlich-sequentiellen Verfahren ("Multiplex"-Verfahren) ansteuerbaren Ziele, das bei FLC-Displays signifikant größer ist. Diese elektrische Ansteuerung basiert im wesentlichen auf der vorstehend beschriebenen Pulsadressierung.

Bei der Weiterentwicklung der FLC-Displays in den letzten 10 Jahren hat sich jedoch ein Nachteil herausgestellt, der darin liegt, daß die genannte Pulsadressierung häufig nur im Falle hinreichend kleiner Werte für die spontane Polarisation zu einem reproduzierbaren Schalten zwischen den beiden stabilen Zuständen führt. Beispielsweise kann man beobachten, daß im FLC-Display, das sich längere Zeit in einem der beiden stabilen Zustände befunden hat ("stehendes Bild"), nur sehr schwer, d. h. nur mit hoher Amplitude oder sehr langer Pulsdauer der angelegten Spannung, in den jeweils anderen Zustand umschalten läßt. Dieses Verhalten einer optischen Hysterese führt bei bildhaften Anzeigen dazu, daß ein über einen längeren Zeitraum eingeschriebenes Bild im Nachfolgebild schemenhaft als "Geisterbild" zu erkennen ist. Es scheint, daß diese Beobachtung einer optischen Hysterese um so ausgeprägter ist, je höher die spontane Polarisation der FLC-Mischung ist. Bei besonders hohen Werten ( $P_s > 35 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) läßt sich über Pulsadressierung in der Regel überhaupt kein Schalten mehr erzielen. Eine der Vorstellungen über die Ursache dieses Phänomens einer optischen Hysterese geht dahin, daß ionische Verunreinigungen in der FLC-Mischung dafür verantwortlich sein könnten. Die bisher bekannten Lösungsansätze a) unmittelbarer Kontakt zwischen FLC-Mischung und Elektroden und b) aufwendige Reinigung haben noch nicht zu durchgreifenden Erfolgen geführt; die erste Methode ist zur Vermeidung von elektrischen Kurzschlüssen sehr aufwendig und die zweite erfordert nahezu für jede einzelne Komponente einer Mischung eine spezielle Reinigungsart.

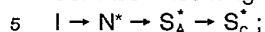
Bei den bisher bekannten FLC-Displays geht man gezielt davon aus, daß der Abstand der Begrenzungsscheiben so gewählt wird, daß die Ausbildung der für ferroelektrische Phasen typischen Verdrillung ("Helix") unterdrückt wird. Dies geschieht derart, daß - siehe die eingangs zitierte EP-B - der Scheibenabstand kleiner als etwa das fünffache der natürlichen Helixganghöhe ist. Wegen des optischen Schaltverhaltens und aus allgemeinen technologischen Gründen ist man aber praktisch nicht in der Lage, den Scheibenabstand beliebig klein einzustellen, so daß in der Praxis ein Abstand von etwa  $2 \mu\text{m}$  eingehalten wird. Deshalb war man bisher bemüht, FLC-Mischungen mit möglichst großer Helixganghöhe zu entwickeln, was auch kürzlich (Gray et al., Thermotropic Liquid Crystals, 1987) noch gefordert wurde, wonach der Plattenabstand weniger als ein Viertel der Helixganghöhe betragen sollte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, FLC-Mischungen zu entwickeln, die trotz hoher Werte in der spontanen Polarisation keine optische Hysterese zeigen.

Die Erfindung geht aus von den bekannten FLC-Displays - d. h. Anzeige- und Schaltelementen mit LC-Mischungen, welche eine ferroelektrische Phase zeigen -, die in SSFLC-Technik ("surface stabilized ferroelectric liquid crystal") arbeiten, wie es beispielsweise in der genannten EP-B beschrieben wird. Diese FLC-Displays haben eine Schichtdicke (d. h. Abstand der Begrenzungsscheiben) von 1 bis  $10 \mu\text{m}$ , insbesondere von  $1,2$  bis  $3 \mu\text{m}$ . Erfindungsgemäß werden in solchen FLC-Displays solche FLC-Mischungen verwendet, die eine hohe spontane Polarisation von  $P_s > 20 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  (gemessen bei  $25^\circ\text{C}$ ), bevorzugt von  $P_s > 35 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$ , insbesondere von  $40 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  zeigen und eine natürliche Helixganghöhe von

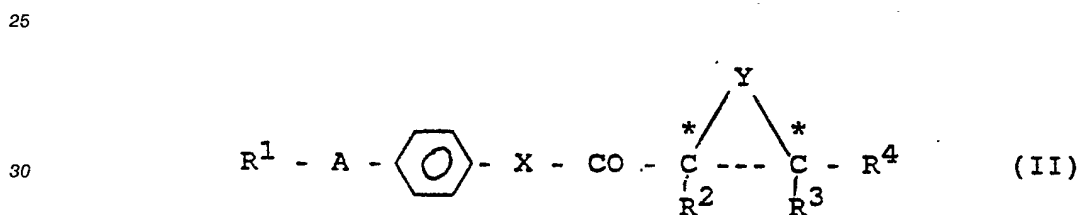
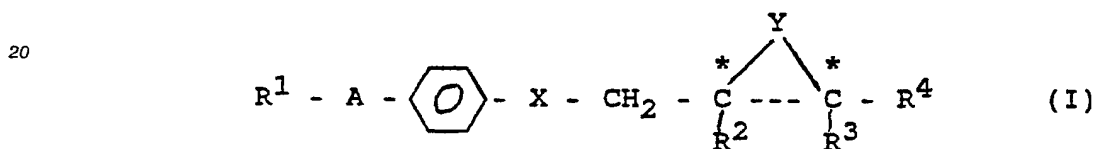
weniger als der halben Schichtdicke des genannten SSFLC-Displays, insbesondere von mehr als 1/10 dieser Schichtdicke, aufweisen. Bevorzugt werden solche Displays pulsadressiert.

In bevorzugten Ausführungsformen ist die ferroelektrische Phase eine  $S_C^*$ -Phase und die Phasenfolge der FLC-Mischung lautet wie folgt:



im gesamten Temperaturbereich der  $N^*$ -Phase beträgt dabei die Helixganghöhe nicht weniger als 8  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise nicht weniger als 15  $\mu\text{m}$ . Die angegebenen Eigenschaften (d. h. hohe spontane Polarisation, eine erste bestimmte Helixganghöhe in smektischer und eine zweite bestimmte Helixganghöhe in cholesterischer Phase) werden insbesondere durch nicht-chirale LC-Grundmischungen erfüllt, denen zwei oder mehr geeignete chirale Dotierstoffe zugesetzt werden. Solche chiralen Dotierstoffe tragen zweckmäßig zu wenigstens 20 % zur spontanen Polarisation der Gesamtmischung bei, besitzen gleiches Vorzeichen in den Werten der spontanen Polarisation; gleichzeitig tragen sie zu wenigstens 20 % zur natürlichen Helixganghöhe in der smektischen Phase bei und haben in ihrem Verdrillungsvermögen gleichen Drehsinn; in der  $N^*$ -Phase weisen zwei der chiralen Dotierstoffe darüber hinaus verschiedene Vorzeichen (ungleicher Drehsinn) in ihrem Verdrillungsvermögen auf.

Zu den chemischen Verbindungen, welche in nicht-chiralen LC-Grundmischungen die genannten Bedingungen erfüllen, zählen insbesondere solche der allgemeinen Formeln (I) und (II)



wobei die Symbole und Indices folgende Bedeutung haben:

35  $R^1$  = geradkettiges oder verzweigtes ( $C_1$ - $C_{12}$ )Alkyl, wobei eine oder zwei nicht-benachbart  $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$  und/oder  $-\text{S}-$  ersetzt sein können,

$A$  = Diazin-2,5-diyl oder Azin-2,5-diyl

$X, Y$  = O und/oder S, und

$R^2, R^3, R^4$  = unabhängig voneinander H, geradkettiges ( $C_1$ - $C_{10}$ )Alkyl oder verzweigtes ( $C_3$ - $C_{10}$ )Alkyl, wobei

40  $R^2, R^3$  und  $R^4$  nicht gleichzeitig H sind.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen sind:

$R^1$  = geradkettiges ( $C_5$ - $C_{11}$ )Alkyl, wobei eine  $-\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{O}-$  oder  $-\text{S}-$  ersetzt sein kann;

$X, Y$  = O;

$R^2, R^3$  = H und

45  $R^4$  = geradkettiges oder verzweigtes ( $C_3$ - $C_7$ )Alkyl;

$A$  = Pyrimidin-2,5-diyl.

Überraschend gelang es mit der genannten FLC-Mischung sogar, die - im vorliegenden Fall unerwünschte - Ausbildung einer Helix in der ferroelektrischen Phase zu unterdrücken, wenn die Schichtdicke mehr als das 10fache der natürlichen Helixganghöhe beträgt. Selbst in FLC-Mischungen mit natürlichen Helixganghöhen von  $< 0,7 \mu\text{m}$  in der ferroelektrischen Phase tritt bei hohen  $P_s$ -Werten keine optische Hysteresis auf; bei  $P_s$ -Werten von  $> 100 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  wurden keine "Geisterbilder" mehr beobachtet. Weitere Vorteile der Erfindung liegen im Beibehalten der kurzen Schaltzeiten und in der Möglichkeit, Graustufen darzustellen.

55

#### Beispiele:

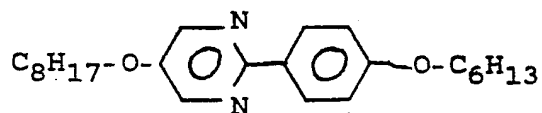
In den nachfolgenden Beispielen werden zwei achirale LC-Grundmischungen A und B sowie verschie-

dene chirale Dotierstoffe eingesetzt. Im Vergleich dazu werden die Werte einer LC-Grundmischung A mit einer nicht erfindungsgemäßen Kombination zweier chiraler Dotierstoffe untersucht.

LC-Mischung A enthält (in Gew.-%)

5

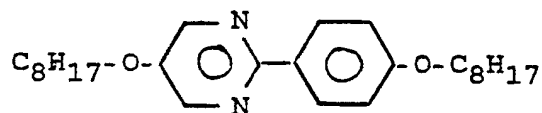
11,06



(A1)

10

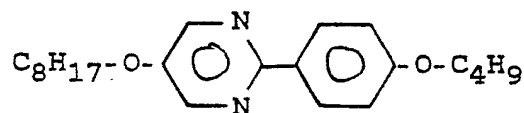
5,11



(A2)

15

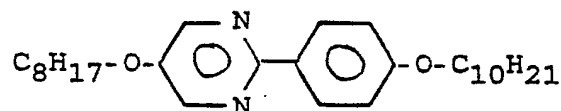
11,67



(A3)

20

9,28

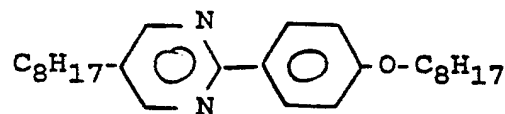


(A4)

25

30

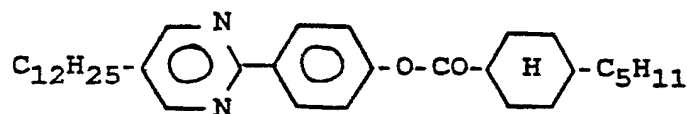
15,88



(A5)

35

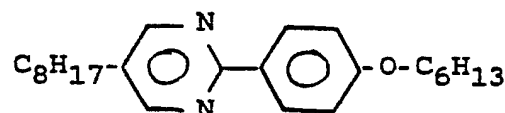
17,50



(A6)

40

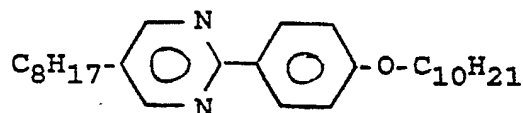
17,70



(A7)

45

11,80



(A8)

50

Die Mischung zeigt folgende Phasenfolge:

X - 1 S<sub>c</sub> 69 S<sub>A</sub> 76 N 93 I

55

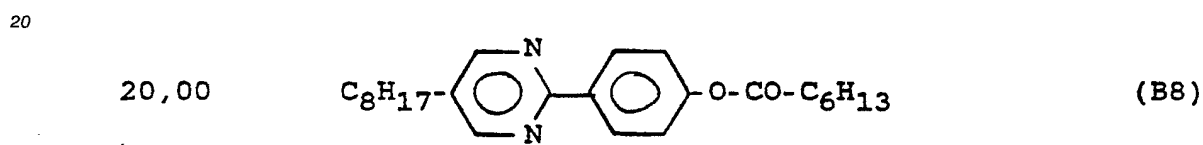
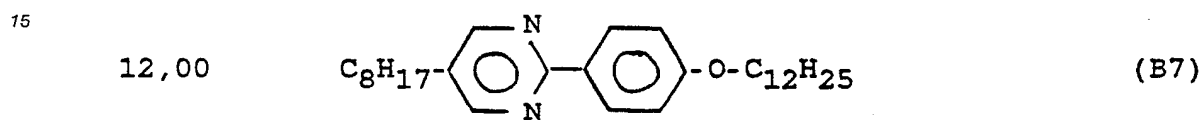
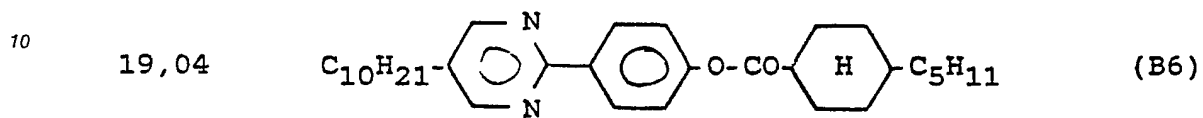
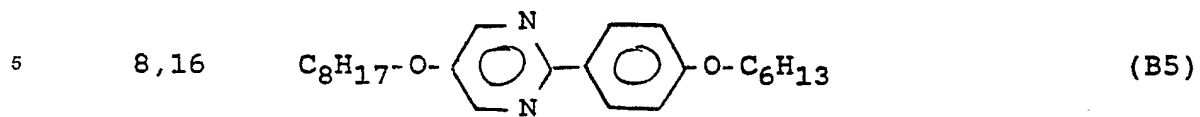
LC-Mischung B enthält (in Gew.-%)

13,39 A1 (=B1)

4,49 A2 (=B2)

14,78 A3 (=B3)

8,14 A4 (=B4)



25            Die Mischung zeigt folgende Phasenfolge:

X - 6 S<sub>c</sub> 71 S<sub>A</sub> 78 N 94 I

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Dotierstoffe sind:

30

35

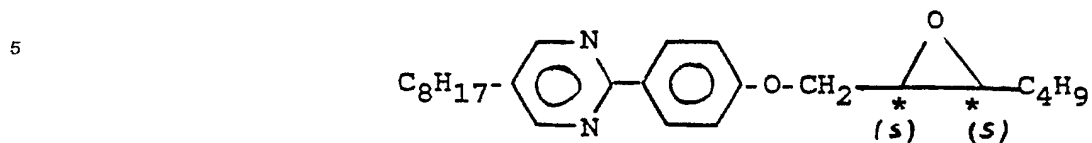
40

45

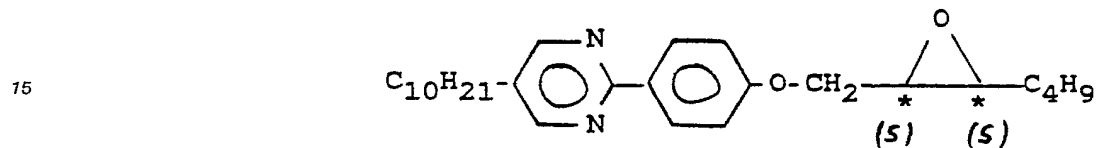
50

55

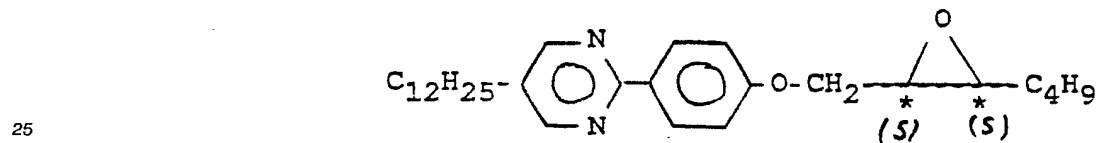
## Dotierstoff D 1



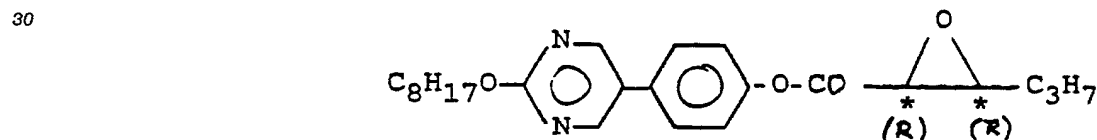
## 10 Dotierstoff D 2



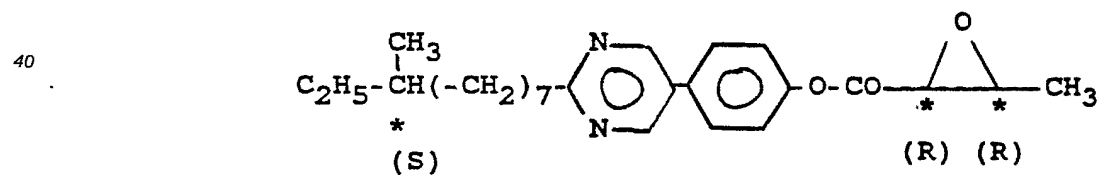
## 20 Dotierstoff D 3



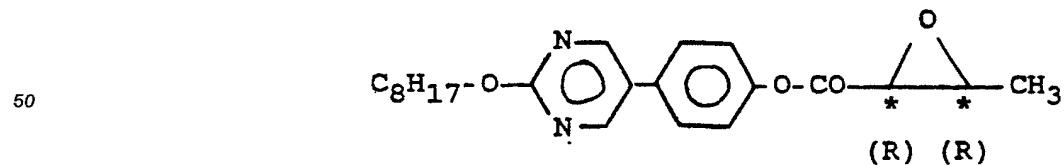
## 30 Dotierstoff D 4



## 40 Dotierstoff D 5



## 50 Dotierstoff D 6



55 Im einzelnen zeigen die aufgeführten Dotierstoffe in den LC-Mischungen A und/oder B bei 10 % Zumischung die folgenden Daten (siehe Tabelle 1).

Aus den genannten Dotierstoffen und den ebenfalls aufgeführten LC-Mischungen wurden unter Berücksichtigung der vorstehenden Daten die folgenden erfindungsgemäßen Beispiele (FLC-Mischungen) erzeugt:

**Beispiel 1**

Die FLC-Mischung M1 besitzt folgende Zusammensetzung (in Mol-%)

5

LC-Mischung A	65,6
Dotierstoff D1	11,4
" D2	5,7
" D3	11,4
" D5	5,9

10

und die Phasenfolge  $S_c^* 63 N_A^* 74 N^* 78 I$

15

**Beispiel 2**

Die FLC-Mischung M2 besitzt folgende Zusammensetzung

20

LC-Mischung A	70,6
Dotierstoff D1	23,0
" D4	7,0

25

und die Phasenfolge  $S_c^* 64 S_A^* 65,5 N^* 80 I$

**Beispiel 3**

30

Die FLC-Mischung M3 besitzt folgende Zusammensetzung

35

LC-Mischung B	72,0
Dotierstoff D1	8,8
" D2	4,4
" D3	8,8
" D8	6,0

40

und die Phasenfolge  $S_c^* 68,5 S_A^* 76 N^* 83,5 I$

45

50

55

Tabelle I

Zugesetzer Dotierstoff	LC-Mischung	Meßtemperatur (°C)	Verdrillungsvermögen HTP in $S_c^*$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	HTP in $N^*$ ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$P_s$ (nC·cm <sup>-2</sup> )
D1	A	10	+ 9,7	<	+ 18
	A	20	+ 7,1	0	+ 13
	B	10	-	-	+ 21
	B	20	-	-	+ 16
D2	A	10	+ 9,7	<	+ 18
	A	20	+ 6,7	0	+ 14
	B	10	-	<	+ 22
	B	20	-	0	+ 17
D3	A	10	+ 8,6	<	+ 19
	A	20	+ 5,2	0	+ 15
	B	10	-	<	+ 23
	B	20	-	0	+ 18
D4	A	10	+ 5,7	>	+ 54
	A	20	+ 4,3	0	+ 50
D5	A	10	+ 21,7	>	+ 44
	A	20	+ 12,0	0	+ 34
D6	B	10	>	>	+ 52
	B	20	0	0	+ 45

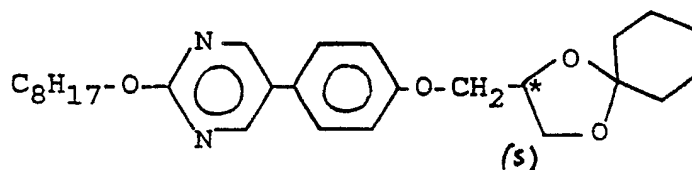
## Vergleichsbeispiel V1

Die FLC-Mischung VM 1 besitzt folgende Zusammensetzung

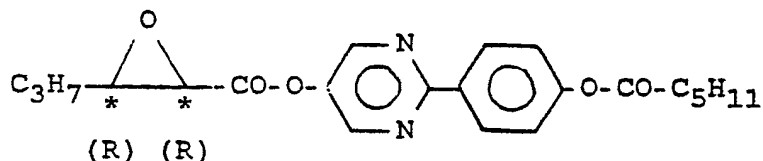
LC-Mischung A	77,7
Dotierstoff D7	10,3
" D8	5,0
" D4	7,0



## Dotierstoff D7



## Dotierstoff D8



und die Phasenfolge  $S_c^* 58 S_A^* 67 N^* 78 I$ .

Bei einer Temperatur von  $15^\circ\text{C}$  zeigt diese FLC-Mischung VM1 einen Wert für  $P_s$  von  $+ 55 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Die Dotierstoffe D7 und D8 besitzen in der  $S_c^*$ -Phase ein unterschiedliches Vorzeichen in ihrem Verdrillungsvermögen und ergeben in der Summe eine gegenüber der Zelldicke (Schichtdicke) große Ganghöhe.

Die Meßergebnisse der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 3 sind in der Tabelle II dargestellt. Die Ganghöhe von M1 bis M3 in der cholesterischen Phase ist für alle gemessenen Temperaturen größer als  $8 \mu\text{m}$ . Bei einer Pulsadressierung bei  $15^\circ\text{C}$  werden bipolare Pulse einer Gesamtbreite von  $400 \mu\text{s}$  und einer Höhe von  $3 \text{ V}/\mu\text{m}$  erzeugt (mit M1), die Zwischenräume zwischen den Pulsen betragen  $20 \text{ ms}$ . Ein Vergleich mit VM1 führt nicht zu den Pulshöhen der erfindungsgemäßen Mischungen, sondern zu der eingangs beschriebenen optischen Hysterese. Der optische Kontrast (in belichteten Einheiten) wurde als Transmissionsunterschied zwischen den beiden bistabilen Zuständen in einer (wie angegeben dicken) Testzelle ermittelt (siehe Tabelle II).

Tabelle II

FLC-Mischung	Meßtemperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Ganghöhh Z in $S_c^*$ ( $\mu\text{m}$ )	$P_s$ ( $\text{nC} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Kontrast CR
M1 (Testzelle 2,6 $\mu\text{m}$ )	10	+ 0,25	+ 66	0,40
	15	+ 0,32	+ 66	0,35
	20	+ 0,39	+ 55	0,33
	25	+ 0,46	+ 50	0,31
M2 (Testzelle 2,04 $\mu\text{m}$ )	10	+ 0,38	+ 79	0,64
	15	+ 0,45	+ 72	0,35
	20	+ 0,52	+ 65	0,17
	25	+ 0,59	+ 58	0,08
M3 (Testzelle 2,06 $\mu\text{m}$ )	10	+ 0,38	+ 77	2,36
	15	+ 0,46	+ 70	1,98
	20	+ 0,55	+ 62	1,60
	25	+ 0,63	+ 55	1,10

## Ansprüche

1. Verwendung von FLC-Mischungen mit hoher spontaner Polarisation von  $P_s > 20 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  und einer natürlichen Helixganghöhe von weniger als der halben Schichtdicke in einem SSFLC-Display mit einer Schichtdicke von 1 bis 10  $\mu\text{m}$ .
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke 1,2 bis 3  $\mu\text{m}$  beträgt.
- 5 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Helixganghöhe größer als 1/10 der Schichtdicke ist.
4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Helixganghöhe größer als 1/10 der Schichtdicke ist.
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die FLC-Mischung eine spontane
- 10 Polarisation von  $P_s > 35 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  aufweist.
6. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die FLC-Mischung eine spontane Polarisation von  $P_s > 35 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  aufweist.
7. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die FLC-Mischung eine spontane Polarisation von  $P_s > 35 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  aufweist.
- 15 8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die FLC-Mischung eine spontane Polarisation von  $P_s > 40 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  aufweist.
9. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die FLC-Mischung eine spontane Polarisation von  $P_s > 40 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  aufweist.
10. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die FLC-Mischung eine spontane
- 20 Polarisation von  $P_s > 40 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  aufweist.
11. FLC-Display für SSFLC-Technik mit einer Schichtdicke von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  enthaltend eine FLC-Mischung mit hoher spontaner Polarisation von  $P_s > 20 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$  und einer natürlichen Ganghöhe von weniger als der halben Schichtdicke des FLC-Displays.
12. FLC-Display nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es elektrisch pulsadressiert ist.

25

30

35

40

45

50

55